

9. Li Y, Jia M, Chang Y, Kokjohn S L, Reitz R D, Thermodynamic energy and exergy analysis of three different engine combustion regimes, *Applied Energy*, 180 (2016) 849-858. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.08.038.
10. Zhao Z, Wang S, Zhang S, Zhang F, Thermodynamic and energy saving benefits of hydraulic free-piston engines, *Energy*, 102 (2016) 650-659. DOI: 10.1016/j.energy.2016.02.018.

ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ГАЛЬВАНОШЛАМА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЯ, ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АКТИВНОЙ МАССЫ АККУМУЛЯТОРОВ

Е.Н.Лазарева¹, к.х.н, доц., Л.Н.Ольщанская², д.х.н., проф., зав.кафедрой, В.В.Егоров¹, к.т.н.

¹Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского ГТУ им.Гагарина Ю.А.

²Саратовский ГТУ им.Гагарина Ю.А.

413100, г. Энгельс, пл. Свободы, д.17, 8-917-323-98-97,

E-mail: ecos123@mail.ru

Аннотация: Проведено поэтапное извлечение ионов никеля и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ из раствора гальваношлама в присутствии комплексобразователя пирокатехина. Изготовлены катоды, которые в качестве основного компонента активной массы содержат полученный $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Изучены циклические характеристики изготовленных электродов, которые позволяют рекомендовать использовать $\text{Ni}(\text{OH})_2$, полученный при добавке пирокатехина в количестве 50 г/л, для изготовления активной массы Ni-Cd и Ni-Fe аккумуляторов.

Abstract: Stage-by-stage extraction of ions of nickel and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ of solution of a galvanoshlam in the presence of a kompleksobrazovatel of pyrocatechin is carried out. Cathodes which as the main component of active weight contain the received $\text{Ni}(\text{OH})_2$ are made. Cyclic characteristics of the made electrodes which allow to recommend to use $\text{Ni}(\text{OH})_2$ received at a pyrocatechin additive in number of 50 g/l for production of active mass of Ni-Cd and Ni-Fe of accumulators are studied.

Все без исключения предприятия оказывают негативное воздействие на состояние окружающей природной среды. Особенно это касается химической отрасли, а тем более гальванических цехов и участков. Опасность обусловлена не только воздействием растворов и сточных вод, но и накоплением большого количества гальванических шламов (ГШ), содержащих такие токсичные компоненты, как никель, цинк, железо, медь, хром, свинец, кадмий и др. [1, 2].

Однако эти компоненты при нахождении эффективной технологии их утилизации являются источником ценных, дорогих и необходимых производств металлов. Современным и рациональным методом является утилизация ГШ, проводимая в две стадии. На первой стадии осуществляется избирательное извлечение тяжелых металлов. Это может быть проведено путем химического выщелачивания металлов из осадков и селективного осаждения соединений металлов при различных значениях кислотности растворов [3], электрохимического извлечения [4, 5], а так же обработкой комплексобразователями [6]. В дальнейшем извлеченные компоненты можно применять при изготовлении металлов и сплавов, пигментов-наполнителей, аккумуляторов, стеклоизделий, глазурей, иммобилизовать в полимерную матрицу, а так же использовать для изготовления полиоксидных катализаторов [7, 8], никель-кадмиевых (Ni-Cd) и никель-железных (Ni-Fe) аккумуляторов [9,10]. На второй стадии осуществляется утилизация пустых шламов при изготовлении, например, строительных материалов и дорожных покрытий.

Такое поэтапное извлечение тяжелых металлов позволяет получить необходимые производству металлы и снизить класс опасности образующихся отходов. Все вышесказанное подчеркивает, что нахождение оптимального способа утилизации гальваношламов (ГШ) с получением полезных компонентов и товаров народного потребления, является актуальным и своевременным.

Целью данной работы было проведение поэтапного извлечения ионов никеля и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ из раствора гальваношлама в присутствии комплексобразователя пирокатехина, а так же изучение циклических характеристик электродов изготовленных на основе полученного гидроксида никеля.

Экспериментальные данные и их обсуждение

В качестве объекта исследований был взят ГШ, образующийся после ванн никелирования и активации имеющий состав, приведенный в таблице 1.

Таблица 1

Состав гальваношлама после ванн никелирования и активации

Состав ГШ	Ионы никеля	Ионы железа,	Ионы цинка	Ионы меди	Сульфат – ионы
Содержание, %	44	0,67	0,58	0,003	6,4

Гальваношлам имеет густую консистенцию, поэтому перед извлечением его необходимо развести. Для этого к навеске ГШ добавляли дистиллированную воду. Полученная таким образом суспензия имеет щелочную среду со значением $\text{pH} = 8,7$. Значение pH раствора контролировали с помощью преобразователя ионометрического И-500 фирмы «Аквион».

Как было показано в работе [6] для проведения селективного извлечения ионов никеля из шламов в качестве комплексообразователя можно использовать пирокатехин ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$). Нами были исследованы добавки пирокатехина в количестве от 0 до 250 г/л.

При изменении концентрации пирокатехина кислотность растворов гальваношлама так же изменялась от 8,7 (без добавок) до 5,43 (250 г/л) и приведена в таблице 2.

Таблица 2

Кислотность растворов гальваношлама при различной концентрации пирокатехина

Концентрация ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$), г/л	0	50	100	150	200	250
pH раствора	8,7	5,66	5,63	5,52	5,52	5,43

Полученные вытяжки исследовались фотоколориметрическим методом по стандартной методике при воздействии йодной воды, аммиака, диметилглиоксима на спектрофотометре ПромЭкоЛаб ПЭ-5300В. Сравнение измеренных оптических плотностей растворов при длине волны $\lambda=488$ нм с данными калибровочного графика позволило определить концентрации ионов никеля в растворах.

Результаты измерения оптической плотности растворов, приготовленных на основе ГШ при различных добавках пирокатехина, и концентрации ионов никеля в растворах приведены в таблице 3.

Таблица 3

Изменение концентрации ионов никеля в растворе при различных добавках пирокатехина

Концентрация пирокатехина, г/л	50	100	150	200	250
Оптическая плотность, А	1,870	1,964	2,125	2,439	2,789
Концентрация $\text{Ni}^{2+} \cdot 10^3$, мг/мл	12,4	13,2	14,2	16,1	18,2

Таким образом, установлено, что повышение добавок пирокатехина от 50 до 250 мг/мл приводит к увеличению концентрации ионов никеля в растворе от 12,4 до 18,2 мг/мл.

Все металлы различаются своими строго индивидуальными значениями pH , при которых они выпадают из растворов в виде нерастворимых соединений - гидроксидов. Для осаждения гидроксида никеля из растворов ГШ с различными добавками ПК проводили их обработку 40% раствором щелочи NaOH . При значении $\text{pH}=7$ осуществлялось осаждение $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в виде светло-зеленых комочков.

Состав выделенного гидроксида никеля определяется согласно ТУ 48-3-63-90 «Гидрат закиси никеля». Для определения можно применять следующие методы: содержание Ni определяют комплексонометрическим (ГОСТ 4465-74 «Комплексонометрический метод анализа») и титриметрическим (с трилоном Б) методами; содержание Fe определяют атомно-адсорбционным методом (с использованием спектрометра).

Результаты анализа состава приведены в таблице 4.

Таблица 4

Состав гидроксида, полученного из ГШ с различным содержанием пирокатехина

$\text{C}_{\text{ПК}}$, г/л	Определяемый ингредиент, %		
	Ni	Fe	Mg
0	0,4	0,	0,00
50	29,9	8,3	0,04
100	24,6	6,9	0,03
150	23,1	6,2	0,03
200	18,9	5,2	0,02
250	18,7	5,1	0,02

На основании полученных данных было установлено, что наибольшее количество ионов никеля (29,9%) присутствует в $\text{Ni}(\text{OH})_2$, полученном при концентрации пирокатехина 50 г/л. Поэтому именно эта добавка ($C_{\text{ПК}}=50$ г/л) выбрана нами для изготовления катодов. Состав активной массы (АМ) катодов аккумуляторных батарей приведен в таблице 5.

Таблица 5

Состав активной массы для изготовления катода на основе $\text{Ni}(\text{OH})_2$					
Вещество	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	CoSO_4	Графит	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	KOH
Количество, %	34,4	2,4	18,4	2,6	9,1

Для изучения циклических характеристик изготовленных электродов использовался потенциостат «Р-30», соединенный с ПК. Исследования проводились в трехэлектродной ячейке с разделенными фильтрами Шотта катодным и анодным пространствами, что позволяет предотвратить смешение продуктов реакции. В качестве рабочих электродов использовали изготовленные нами электроды, в качестве вспомогательных электродов – сталь, в качестве электрода сравнения – хлор-серебряный электрод (ХСЭС). Рабочим электролитом является щелочной раствор $\text{KOH}+10$ г/л LiOH (плотность 1,19-1,21 г/см³).

Формирование (заряд) электродов проводили гальваностатическим методом, то есть при постоянной плотности тока ($i=\text{const}$). Разряд осуществляли различными плотностями тока в диапазоне 40-120 мА/см² (шаг 20 мА/см²) до начала спада напряжения на кривой (рис. 1). На основании полученных данных был построен график зависимости ёмкости электрода от времени разряда (рис.2).

Полученные результаты могут использоваться для оценки обратимости электродов, ресурса их работы при циклировании, для определения величин отдаваемой электродами при разряде емкости, а так же расчета удельных разрядных характеристик (удельной емкости, энергии др.)

Таким образом, проведенный анализ циклических гальваностатических E,t-кривых на никелевых электродах позволил подтвердить возможность использования пирокатехина для селективного извлечения ионов никеля из отходов ГШ и изготовления из него активной массы катодов никель-кадмиевых и никель-железных аккумуляторов.

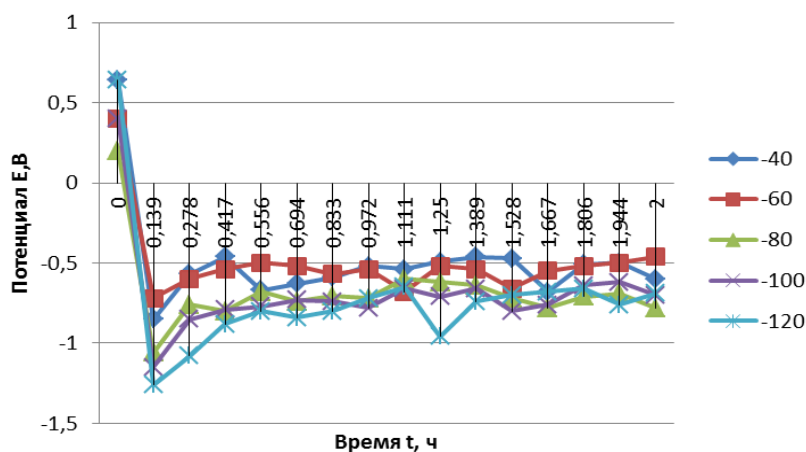


Рис. 1. Разрядные E,t- кривые электрода, изготовленного из $\text{Ni}(\text{OH})_2$ полученного при добавке $C_{\text{ПК}}=50$ г/л при $i=40-120$ мА/см²

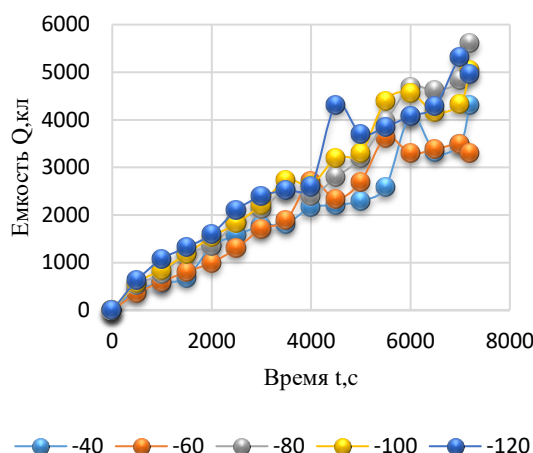


Рис. 2. Зависимости Q - t для электрода, изготовленного из $\text{Ni}(\text{OH})_2$ полученного при добавке $C_{\text{пк}}=50$ г/л при $i=40$ - 120 мА/см²

Литература.

1. Рубанов, Ю.К. Утилизация отходов гальванического производства / Ю.К. Рубанов, Ю.Е Токач // Экология и промышленность России. - 2010. - №10. - С.2-3.
2. Баркан, М.Ш. Технологические и экономические аспекты утилизации гальваношламов / М.Ш. Баркан, И.В. Федосеев, А.Ю. Логинова // Экология и промышленность России. - 2007. - №6. - С.24-25.
3. Исследование выщелачиваемости ионов тяжелых металлов из ферритизированных шламов гальванического производства / А.В. Пинаев, В.В. Семенов, В.В. Савиных, Е.С. Климов // Экология и промышленность России. - 2006. - №8. - С.24-25.
4. Хранилов, Ю.П. Использование электрохимических технологий при переработке отходов гальванических производств с целью их утилизации / Ю.П. Хранилов, Т.В. Еремеева, М.Н. Бобров // Актуальные проблемы электрохимической технологии. Сб.статей молодых ученых. Т.1. - Саратов: ГАОУ ДПО «СарИПКИПРО», 2011. - С.240-244.
5. Извлечение металлического никеля из никельсодержащего гальваношлама ОАО «Роберт-Бош-Саратов» / Л.Н. Ольшанская, Е.Н. Лазарева, В.В. Егоров, Т.М. Цечоев // Экологические проблемы промышленных городов: материалы Всероссийской конф. Саратов 4-6 апреля 2009 г. Часть 1. Саратов: СГТУ, 2009. - С.298-302.
6. Завальцева, О.А. Комплексоны для извлечения ионов тяжелых металлов из гальваношламов // Экология и промышленность России. - 2010. - №2. - С.36-38.
7. Терещенко, А.Д. Катализаторы, полученные на основе отходов гальванических производств / А.Д. Терещенко, И.А. Фарафонова, А.С. Таратуто // Экотехнология и ресурсосбережение. - 1999. - №3. - С.86-90.
8. Зайнуллин, Х.Н. Гальваношламы в керамзитовый гравий / Х.Н. Зайнуллин, В.В. Бабаков, Е.М. Иксанова // Экология и промышленность России. - 2000. - №1. - С.18-21.
9. Ольшанская, Л.Н. Переработка железо- и цинксодержащих шламов гальванических производств / Л.Н.Ольшанская, Е.Н.Лазарева, В.В.Егоров, А.В. Яковлев // Вестник ПНИПУ. Прикладная экология. Урбанистика. - 2016. - № 1 (21). - С. 40-49.
10. Ольшанская, Л.Н. Утилизация тяжелых металлов и их соединений из гальваношламов с получением пигментов-наполнителей и активной массы положительных электродов никель-железных (кадмиевых) аккумуляторов / Л.Н.Ольшанская, Е.Н.Лазарева, Л.А.Булкина // Химическое и нефтегазовое машиностроение. - 2016. - № 2. - С. 42-45.